

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001968

International filing date: 24 February 2005 (24.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 102004011992.9
Filing date: 11 March 2004 (11.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 011 992.9

Anmeldetag: 11. März 2004

Anmelder/Inhaber: Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,
81379 München/DE

Bezeichnung: Kontinuierliche Herstellung von aminofunktionellen
Siloxanen

IPC: C 08 G 77/388

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

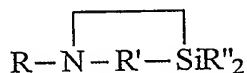
Stremme

Kontinuierliche Herstellung von aminofunktionellen Siloxanen

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von aminofunktionellen Siloxanen unter Einsatz von
5 cyclischen Silazanen.

Aminoalkyl-polysiloxane und Aminoalkyl-siliconharze sind in vielen Anwendungsbereichen brauchbar, einschließlich der Herstellung von Polyimiden und Polyetherimiden. Die
10 kommerzielle Verwendung dieser Verbindungen in grösserem Masstab wird jedoch durch ein relativ teures Herstellungsverfahren verhindert.

Bekannt aus US-A-3146250 und DE 10051886 A ist ein Verfahren,
15 welches von speziellen cyclischen Silazanen der allgemeinen Formel I ausgeht, welche mit HO-Si-Gruppen einer Siliconkomponente reagieren können.



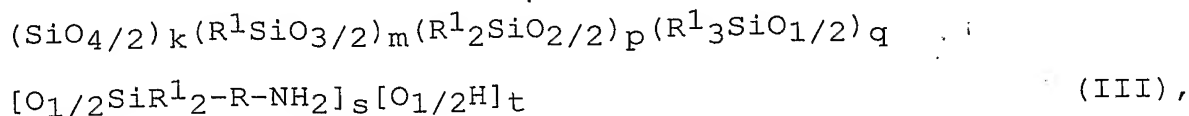
(I)

Dabei ist R' eine Kohlenstoffkette mit mindestens 3 und maximal 6 Kohlenstoffatomen, R'' ist ein Kohlenwasserstoffrest und der Rest R am Stickstoff ist entweder Wasserstoff, ein Kohlenwasserstoffrest oder ein Organosilylrest der allgemeinen Formel (Amin-R¹-)Y₂Si-, wobei Y und R¹ für
25 Kohlenwasserstoffreste stehen. Ist der Rest R Wasserstoff, so erhält man ein unsubstituiertes cyclisches Silazan, welches zur Funktionalisierung von Hydroxy-terminierten Silanolen eingesetzt werden kann. Der Vorteil der Reaktion dieser cyclischen Silazane ist, daß diese aufgrund ihrer Ringspannung
30 bei erhöhten Temperaturen sehr schnell mit Si-OH-Gruppen

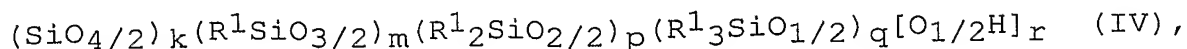
quantitativ reagieren. Dabei liegen die Reaktionszeiten z.T. im einstelligen Minutenbereich.

Nachteilig an der bisher bekannten diskontinuierlichen Herstellung von z.B. linearen alpha, omega-substituierten Siliconölen ist jedoch, daß diese zum Erreichen kurzer Reaktionszeiten auf Temperaturen von etwa 60 - 140 °C aufgeheizt werden müssen. Dies ist vor allen Dingen bei den Siliconölen der Fall, welche nur einen geringen Anteil an Amingruppen tragen, da hier die Reaktion wegen der geringen Reaktion der Reaktanden bei Raumtemperatur äußerst langsam abläuft. Dies hat jedoch den technischen Nachteil, daß die eigentlichen Reaktionszeiten bei erhöhten Temperaturen zwar sehr gering sind, die Zeit zum Aufheizen der Reaktionsmischung bzw. zum Abkühlen der Produktmischung gerade im technischen Maßstab sehr lang ist und so den Vorteil der Reaktivität der cyclischen Silazane zunichte machen kann. Es wurde daher nach einem Verfahren gesucht, welches es gestattet cyclische Silazane mit Si-OH funktionellen Gruppen sehr schnell zu aminofunktionellen Siloxanen umzusetzen.

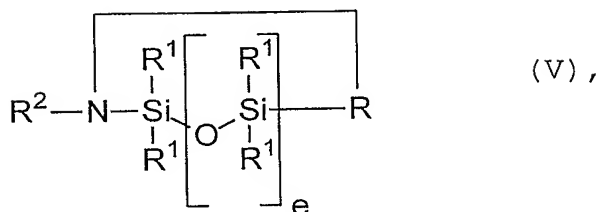
Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von aminofunktionellem Organosiloxan der allgemeinen Formel III,



bei dem Organosiloxan allgemeinen Formel IV



mit cyclischem Silazan der allgemeinen Formel V



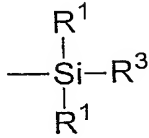
umgesetzt wird, wobei

R einen divalenten Si-C und Si-N gebundenen, gegebenenfalls Cyano- oder halogensubstituierten C₃-C₁₅-Kohlenwasserstoff-Rest, in dem eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylen-einheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR^x- ersetzt sein können und in dem eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können, wobei zwischen Silicium-Atom und Stickstoffatom des Ringes mindestens 3 und maximal 6 Atome angeordnet sind,

R^x Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest,

R¹ ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR^x₂, -COOH, -COOR^x, -Halogen, -Acryl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR^x₂ substituierten Si-C gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoff-oxyrest in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR^x- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können,

R² Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest oder einen Rest der allgemeinen Formel VIII sein kann



(VIII),

wobei

- R³** Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN, -NR^x oder
 5 Halogen substituierten C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest,
e Werte von größer oder gleich 0,
s Werte von mindestens 1,
r Werte von mindestens 1,
s + t den Wert von r und
 10 **k + m + p + q** Werte von mindestens 2 bedeuten,
 wobei das Silazan der allgemeinen Formel V und das
 Organosiloxan der allgemeinen Formel IV kontinuierlich einem
 Reaktor zugeführt werden, dort vermischt werden, miteinander
 15 reagieren und anschließend aus dem Reaktorbereich entfernt
 werden.

Durch diese Verfahrensweise gelingt es, die benötigten
 Komponenten in sehr kurzer Zeit auf die gewünschten
 Reaktionstemperaturen zu erwärmen, wobei gleichzeitig eine
 Vermischung stattfindet. Die aus dem Reaktor austretenden
 Produkte können wegen des geringen Volumens anschließend schnell
 und effektiv abgekühlt werden. Das benötigte Reaktorvolumen
 kann durch die geringen Verweilzeiten sehr klein gehalten
 werden, wobei gleichzeitig die herstellbaren Mengen sehr gross
 25 werden können. Gleichzeitig können im Reaktorraum durch die
 Einwirkung erhöhter Temperaturen eventuell verbunden mit Vakuum
 unerwünschte Verunreinigungen eines Reaktanden gezielt entfernt
 werden. Dies kann entweder nach der Zugabe oder vor der Zugabe
 des zweiten Reaktanden erfolgen.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass bedingt durch das hohe Oberflächen/Volumenverhältnis im kontinuierlich gefahrenen Reaktor das Produkt gleichzeitig z.B. mit Stickstoff inertisiert bzw. gesättigt werden kann, wodurch der in den Edukten enthaltene Sauerstoff verdrängt wird. Somit ist das entstehende Amin deutlich vergilbungsärmer.

Die eingesetzten cyclischen Silazane der allgemeinen Formel V können einfach und in hohen Ausbeuten hergestellt werden. Sie reagieren auch ohne die Entstehung von Nebenprodukten mit hydroxyfunktionellen Siloxanen der allgemeinen Formel IV ohne die Verwendung spezieller Katalysatoren.

Im cyclischem Silazan der allgemeinen Formel V kann **R** aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, geradkettig oder verzweigt sein. **R** ist vorzugsweise ein unverzweigter C₃-C₆-Alkylenrest, der substituiert sein kann mit Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor. Vorzugsweise sind zwischen Silicium-Atom und Stickstoffatom des Ringes 3 Atome angeordnet.

Die C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffreste und C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffoxyreste **R**¹ können aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, geradkettig oder verzweigt sein. **R**¹ weist vorzugsweise 1 bis 12 Atome, insbesondere 1 bis 6 Atome, vorzugsweise nur Kohlenstoffatome, oder ein Alkoxysauerstoffatom und sonst nur Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise ist **R**¹ ein geradkettiger oder verzweigter C₁-C₆-Alkylrest. Besonders bevorzugt sind die Reste Methyl, Ethyl, Phenyl, Vinyl und Trifluorpropyl.

Der Rest **R**² ist vorzugsweise Wasserstoff oder ein C₁-C₃ Kohlenwasserstoffrest oder ein Rest der allgemeinen Formel VIII. Als Rest **R**³ ist ein Aminoalkylrest bevorzugt. Ganz

besonders bevorzugt ist als Rest R^2 Wasserstoff, Methyl oder ein Rest der allgemeinen Formel VIII. E ist bevorzugt 0 oder 1, ganz besonders bevorzugt 0.

- 5 Bevorzugt werden die Verbindungen der allgemeinen Formel III hergestellt, bei denen R einen Propylenrest bedeutet und R^1 Methyl, Ethyl, Phenyl, Vinyl oder Trifluorpropyl bedeutet.

10 Das aminofunktionelle Organosiloxan der allgemeinen Formel III kann linear, cyclisch oder verzweigt sein. Die Summe von k , m , p , q , s und t ist vorzugsweise eine Zahl von 2 bis 20000, insbesondere 8 bis 1000. Um eine Reaktion zwischen dem Organosiloxan der allgemeinen Formel IV und dem Silazan zu ermöglichen, muß $r > 0$ sein, d.h. das Organosiloxan der
15 allgemeinen Formel IV muss Hydroxy-Gruppen enthalten.

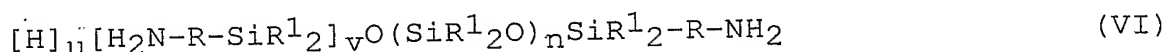
Eine bevorzugte Variante für ein verzweigtes Organosiloxan der allgemeinen Formel III ist Organosilicon-Harz. Dieses kann aus mehreren Einheiten bestehen, wie in der allgemeinen Formel III
20 angedeutet ist, wobei die Molprozentage der enthaltenen Einheiten durch die Indizes k , m , p , q , r , s und t bezeichnet werden. Bevorzugt ist ein Wert von 0,1 bis 20 % an Einheiten r , bezogen auf die Summe von k , m , p , q und r . Gleichzeitig muß aber auch $k + m > 0$ sein. Beim Organosiloxanharz der allgemeinen Formel
25 III muß $s > 0$ sein und $s + t$ gleich r sein.

Bevorzugt sind hierbei Harze, bei denen $5 \% < k + m < 90 \%$, bezogen auf die Summe von k , m , p , q , r , s und t ist und vorzugsweise t gleich 0 ist. In einem besonders bevorzugten
30 Fall ist der Rest R ein Propylrest und R^1 ist ein Methylrest.

Will man hier Harze herstellen, welche nur einen definierten Amingehalt haben, so wählt man die stöchiometrischen

Verhältnisse zwischen Harz und cyclischem Silazan so, daß der gewünschte Amingehalt erreicht wird. Restliche Si-OH Gruppen können gegebenenfalls im Produkt verbleiben.

- 5 Eine weitere bevorzugte Variante für ein aminofunktionelles Organosiloxan der allgemeinen Formel III ist lineares Organosiloxan der allgemeinen Formel VI,



10 das aus Organosiloxan der allgemeinen folgenden Formel VII



- 15 mit cyclischem Silazan der vorstehenden allgemeinen Formel V hergestellt wird, wobei
u die Werte 0 oder 1,
v die Werte 1 - u und
n eine Zahl von 1 bis 20000 bedeuten.

20

Vorzugsweise hat u den Wert 0.

n weist vorzugsweise Werte von 1 bis 20000, insbesondere 8 bis 2000 auf.

- 25 Wenn ein Gemisch von Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel VII eingesetzt wird, bezeichnet der Wert von n den Durchschnitt der Polymerisationsgrade der vorhandenen Silanole der allgemeinen Formel VII.

- 30 Die so dargestellten linearen Organosiloxane der allgemeinen Formel VI können im wesentlichen durch 3 verschiedene Größen charakterisiert werden:

-Viskosität (bzw. Molekulargewicht)
 -Amingehalt

-Grad der Aminofunktionalität der Endgruppen

Von diesen Grössen können jedoch bei linearem Organosiloxan der allgemeinen Formel VI nur zwei unabhängig voneinander variiert werden, d.h. bei festgelegter Viskosität und Funktionalität ist der Amingehalt festgelegt. Bei festgelegtem Amingehalt und Viskosität ist die Funktionalität festgelegt und bei festgelegtem Amingehalt und Funktionalität ist die Viskosität festgelegt.

10

Will man nun lineares Organosiloxan der allgemeinen Formel VI herstellen, bei denen der Grad der Funktionalisierung keine Rolle spielt, d.h. daß im Falle der Siliconöle diese keine Funktionalität von 2 aufweisen müssen, sondern nur durch den Gesamt-Amingehalt und ihre Viskosität beschrieben werden, so wird als Siliconkomponente ein geeignetes Organosiloxan der allgemeinen folgenden Formel VII gewählt, welche dem Endprodukt die gewünschte Viskosität verleiht, und zur Funktionalisierung ein cyclisches Silazan der allgemeinen Formel V eingesetzt, und zwar in der Menge, die dem Amingehalt des endgültigen Produktes entsprechen soll.

20

Die Verbindungen der allgemeinen Formel VI haben weiterhin den Vorteil, daß man sie, wenn $u > 0$ ist, entweder mit sich selbst oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel VII kondensieren kann, gegebenenfalls mit Unterstützung eines Katalysators, um ebenfalls Verbindungen der allgemeinen Formel VI herzustellen, welche jedoch ein höheres Molekulargewicht besitzen, d.h. der Zahlenwert der Zahl n steigt an. In einem besonders bevorzugten Fall steht n für eine Zahl von 15 bis 50 vor der Kondensation und 50 bis 2000 nach der Kondensation.

30

Bei dem Verfahren zur Herstellung von aminofunktionellem Organosiloxan der allgemeinen Formel III ist die Menge der verwendeten Silazane der allgemeinen Formel V abhängig von der Menge der zu funktionalisierenden Silanol-Gruppen. Will man jedoch eine vollständige Funktionalisierung der OH-Gruppen erreichen, so ist das Silazan in mindestens äquimolaren Mengen zuzugeben. Verwendet man das cyclische Silazan im Überschuss, so kann das nicht abreagierte Silazan im Anschluss entweder abdestilliert werden oder hydrolysiert und dann, gegebenenfalls, abgezogen werden.

Bevorzugt wird das Verfahren bei 0 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt bei mindestens 10°C bis mindestens 40°C durchgeführt. Dabei wird gegebenenfalls unter Vakuum oder unter Überdruck oder bei Normaldruck (0,1 Mpa) gearbeitet.

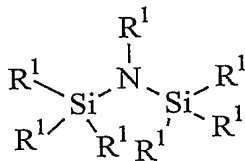
In einer bevorzugten Ausführungsform wird unter Verwendung eines Schutzgases wie z.B. Stickstoff oder Argon gearbeitet.

Bevorzugte Reaktoren sind kontinuierliche Knetter, Extruder, Ein-, Zwei- oder Mehrschneckenextruder entweder gleich- oder gegenläufig ausgeführt sowie Glasreaktoren oder statische oder dynamische Mischer. Ganz besonders bevorzugt sind Zweiwellenknetter (bzw. Zweischneckenextruder) und statische Mischer.

Das Verfahren kann sowohl unter Einbeziehung von Lösungsmitteln durchgeführt werden, oder aber auch ohne die Verwendung von Lösungsmitteln. Bei der Verwendung von Lösungsmitteln sind inerte, insbesondere aprotische Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Heptan oder Decan und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol oder Xylol bevorzugt. Ebenfalls können Ether wie THF, Diethylether oder MTBE verwendet werden.

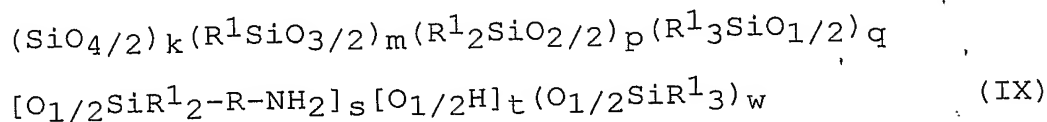
Die Menge des Lösungsmittels sollte ausreichen, um eine ausreichende Homogenisierung der Reaktionsmischung zu gewährleisten. Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120° C bei 0,1 MPa sind bevorzugt.

Falls Silazan der allgemeinen Formel VI zu dem Organosiloxan allgemeinen Formel IV im Unterschuss zugegeben wird, können nicht umgesetzte Si-OH Gruppen im aminofunktionellen Organosiloxan der allgemeinen Formel III verbleiben oder mit anderen Silazanen der nachstehenden allgemeinen Formel VIII umgesetzt werden:



VIII

Man erhält so aminofunktionelles Organosiloxan der allgemeinen Formel IX



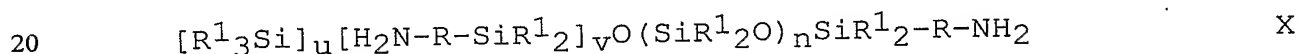
Dabei sind R , R^1 , k , m , p , q und s wie oben definiert. t ist größer oder gleich 0, w ist größer 0 und $s + t + w = r$, wobei r in der vorstehenden allgemeinen Formel IV definiert ist.

Silazane der allgemeinen Formel VIII können gleichzeitig mit cyclischem Silazan der allgemeinen Formel V oder nach der

Umsetzung des Silazans der allgemeinen Formel V eingesetzt werden.

Aminofunktionelle Organosiloxane der allgemeinen Formel IX, die
 5 hergestellt worden sind durch Einsatz von Silazanen der
 allgemeinen Formel VIII und mit cyclischem Silazan der
 allgemeinen Formel V können z.B verwendet werden zur Erhöhung
 der Aminzahl in hochviskosen Aminosiliconen. Man erreicht
 dadurch, daß man mit diesen Mischungen aus Aminosiliconen und
 10 Aminosiliconharzen Mischungen erhält, die eine hohe-Aminzahl
 mit einer hohen Viskosität vereinen. Dies ist eine Kombination,
 die mit reinen difunktionellen Aminosiliconen so nicht erreicht
 werden kann.

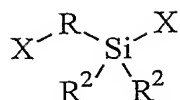
15 Werden lineare Organosiloxane der vorstehenden allgemeinen
 Formel VII mit sowohl Silazanen der allgemeinen Formel V als
 auch Silazanen der allgemeinen Formel VIII umgesetzt, so erhält
 man Verbindungen der allgemeinen Formel X



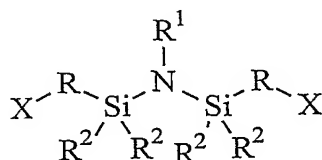
wobei R^1 , R , und n wie oben definiert sind und durchschnittlich
 $u > 0$, $v < 1$ und $u + v = 1$.

25 Diese Zweit-terminierung kann aber auch gegebenenfalls
 unterbleiben, sie bietet jedoch hinsichtlich der Stabilität der
 Materialien bei erhöhten Temperaturen deutliche Vorteile, da
 Si-OH-Gruppen bei höheren Temperaturen zur Kondensation neigen
 und so die Viskosität der erhaltenen Lösungen erhöhen.

30 Ein Silazan der allgemeinen Formel V kann hergestellt werden
 durch ein Verfahren, bei dem Halogenalkyldialkylchlorsilan der
 allgemeinen Formel XI



oder Bishalogenalkyltetraalkyldisilazan der allgemeinen Formel



XII

oder ein Gemisch aus Verbindungen der allgemeinen Formeln XI und XII, bei denen

X F, Cl, Br, oder I bedeuten,

R² die Bedeutungen von **R¹** hat und

R¹ und **R** die vorstehenden Bedeutungen aufweisen,

10 mit Ammoniak, vorzugsweise unter Druck umgesetzt wird.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

15 In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Beispiel 1:

In einem Zweiwellenknetzer der Firma Collin, Ebersberg/Deutschland, mit 6 Heizzonen wurde unter
5 Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizzone ein Si-OH-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem OH-Gehalt von 1,21 % und einer Viskosität von 50 mPas mit 14,0 g/min dosiert (entspricht 169,4 mg OH/min bzw. 9,96 mmol/min). In der zweiten Heizzone wurde N-((3-Aminopropyl)-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-
10 1-aza-2-silacyclopentan (M=230 g/mol, 97 % ig) mit 1,15 g/min zudosiert. Das Temperaturprofil der Heizzonen war wie folgt programmiert: Zone 1 50°C, Zone 2 100°C, Zone 3 120°C, Zone 4 120°C, Zone 5 120°C, Zone 6 120°C. Die Drehzahl betrug 50 u/min. An der Düse des Extruders konnte kontinuierlich
15 farbloses Bisaminopropyl-Polydimethylsiloxan abgenommen werden, welches abgekühlt wurde und laut Si-NMR einen Si-OH-Gehalt von < 30 ppm zeigte.

Beispiel 2:

20 In einem Zweiwellenknetzer der Firma Collin, Ebersberg/Deutschland, mit 6 Heizzonen wurde unter Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizzone ein Si-OH-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem OH-Gehalt von 3,62 % und einer Viskosität von 12 mPas mit 10,0 g/min dosiert
25 (entspricht 362 mg OH/min bzw. 21,3 mmol/min). In der zweiten Heizzone wurde N-((3-Aminopropyl)-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-1-aza-2-silacyclopentan (M=230 g/mol, 97 % ig) mit 2,45 g/min zudosiert. Das Temperaturprofil der Heizzonen war wie folgt programmiert: Zone 1 50°C, Zone 2 100°C, Zone 3 120°C, Zone 4
30 120°C, Zone 5 120°C, Zone 6 120°C. Die Drehzahl betrug 50 u/min. An der Düse des Extruders konnte kontinuierlich farbloses Bisaminopropyl-Polydimethylsiloxan abgenommen werden,

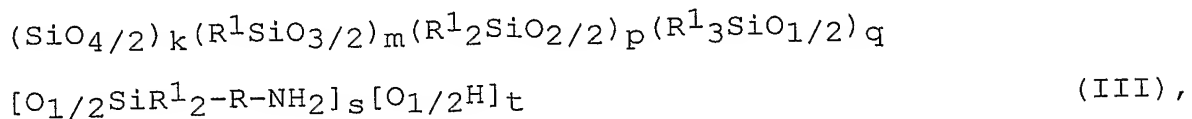
welches abgekühlt wurde und laut Si-NMR einen Si-OH-Gehalt von < 50 ppm zeigte.

Beispiel 3:

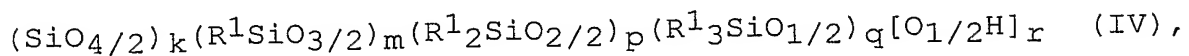
- 5 In einem Zweiwellenknetter der Firma Collin, Ebersberg/Deutschland, mit 6 Heizzonen wurde unter Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizzone ein Si-OH-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem OH-Gehalt von 0,34 % und einer Viskosität von 450 mPas mit 10,0 g/min dosiert
- 10 (entspricht 34 mg OH/min bzw. 2,0 mmol/min). In der zweiten Heizzone wurde N-((3-Aminopropyl)-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-1-aza-2-silacyclopentan (M=230 g/mol, 97 % ig) mit 0,238 g/min zudosiert. Das Temperaturprofil der Heizzonen war wie folgt programmiert: Zone 1 50°C, Zone 2 100°C, Zone 3 120°C, Zone 4
- 15 120°C, Zone 5 120°C, Zone 6 120°C. Die Drehzahl betrug 50 u/min. An der Düse des Extruders konnte kontinuierlich farbloses Bisaminopropyl-Polydimethylsiloxan abgenommen werden, welches abgekühlt wurde und laut Si-NMR einen Si-OH-Gehalt von < 28 ppm zeigte.

Patentansprüche

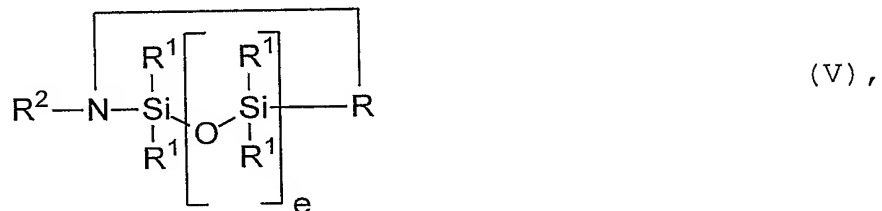
1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von
aminofunktionellem Organosiloxan der allgemeinen Formel
III,



bei dem Organosiloxan allgemeinen Formel IV



mit cyclischem Silazan der allgemeinen Formel V



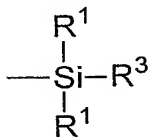
umgesetzt wird, wobei

R einen divalenten Si-C und Si-N gebundenen, gegebenenfalls
Cyano- oder halogensubstituierten C₃-C₁₅-Kohlenwasserstoff-
Rest, in dem eine oder mehrere, einander nicht benachbarte
Methylen-einheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-,
oder -OCOO-, -S-, oder -NR^x- ersetzt sein können und in dem
eine oder mehrere, einander nicht benachbarte
Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt
sein können, wobei zwischen Silicium-Atom und
Stickstoffatom des Ringes mindestens 3 und maximal 6 Atome
angeordnet sind,

R^x Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C_1-C_{10} -Kohlenwasserstoffrest,

R^1 ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, $-NR^x_2$, -COOH, $-COOR^x$, -Halogen, -Acryl, -Epoxy, -SH, -OH oder $-CONR^x_2$ substituierten Si-C gebundenen C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest oder C_1-C_{15} -Kohlenwasserstoffoxyrest in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder $-NR^x$ ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können,

R^2 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C_1-C_{10} -Kohlenwasserstoffrest oder einen Rest der allgemeinen Formel VIII sein kann



(VIII),

wobei

R^3 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN, $-NR^x$ oder Halogen substituierten C_1-C_{10} -Kohlenwasserstoffrest,

e Werte von größer oder gleich 0,

s Werte von mindestens 1,

r Werte von mindestens 1,

s + t den Wert von r und

25 k + m + p + q Werte von mindestens 2 bedeuten,

wobei das Silazan der allgemeinen Formel V und das Organosiloxan der allgemeinen Formel IV kontinuierlich einem Reaktor zugeführt werden, dort vermischt werden,

miteinander reagieren und anschließend aus dem Reaktorbereich entfernt werden.

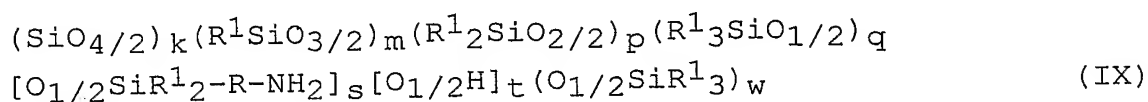
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Reaktor ausgewählt wird aus kontinuierlichen Knetern, Extrudern, Glasreaktoren, statischen und dynamischen Mischern.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem **R** ein unverzweigter C₃-C₆-Alkylenrest ist, der substituiert sein kann mit Halogenatomen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem **R**¹ Methyl, Ethyl, Phenyl, Vinyl oder Trifluorpropyl bedeutet.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die Summe von **k**, **m**, **p**, **q**, **s** und **t** eine Zahl von 2 bis 20000 ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, bei dem Harze hergestellt werden, bei denen $5 \% < k + m < 90 \%$, bezogen auf die Summe von **k**, **m**, **p**, **q**, **r**, **s** und **t** ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6 bei dem lineares Organosiloxan der allgemeinen Formel VI,

$$[H]_u[H_2N-R-SiR^1_2]_vO(SiR^1_2O)_nSiR^1_2-R-NH_2 \quad (VI)$$
 aus Organosiloxan der allgemeinen folgenden Formel VII

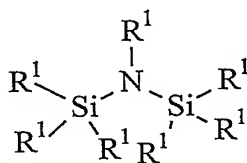
$$HO(R^1_2SiO)_nR^1_2SiOH \quad (VII)$$
 mit cyclischem Silazan der vorstehenden allgemeinen Formel V hergestellt wird, wobei
 - u** die Werte 0 oder 1,
 - v** die Werte 1 - u und
 - n** eine Zahl von 1 bis 20000 bedeuten.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, wobei das Verfahren bei 0°C bis 100°C durchgeführt wird.

5 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, bei dem aminofunktionelles Organosiloxan der allgemeinen Formel IX



10 hergestellt wird, indem Silazan der allgemeinen Formel VI zu dem Organosiloxan allgemeinen Formel IV im Unterschuss zugegeben wird, und nicht umgesetzte Si-OH Gruppen im aminofunktionellen Organosiloxan der allgemeinen Formel III mit Silazanen der nachstehenden allgemeinen Formel VIII



VIII

umgesetzt werden, wobei
 R, R¹, k, m, p, q und s wie in Anspruch 1 definiert sind,
 t größer oder gleich 0 ist,
 w größer 0 ist und
 s + t + w = r gilt.

25

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem Silazane der allgemeinen Formel VIII nach der Umsetzung des Silazans der allgemeinen Formel V eingesetzt werden.

11. Verfahren Anspruch 1 bis 10, bei dem als Silazan der allgemeinen Formel (V) N-((3-Aminopropyl)-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-1-aza-2-silacyclopentan verwendet wird.

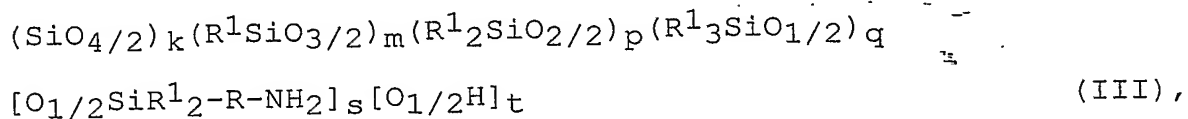
Kontinuierliche Herstellung von aminofunktionellen Siloxanen

Zusammenfassung

5

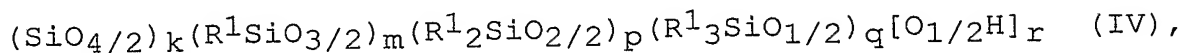
Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von aminofunktionellem Organosiloxan der allgemeinen Formel III,

10



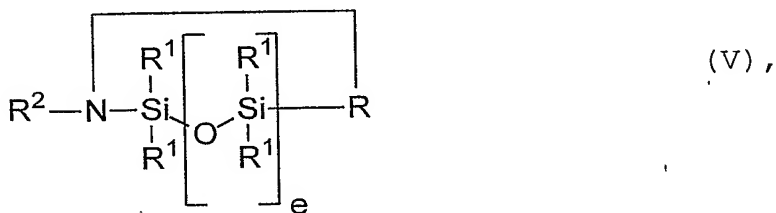
bei dem Organosiloxan allgemeinen Formel IV

15



mit cyclischem Silazan der allgemeinen Formel V

20



25 umgesetzt wird,
wobei das Silazan der allgemeinen Formel V und das
Organosiloxan der allgemeinen Formel IV kontinuierlich einem
Reaktor zugeführt werden, dort vermischt werden, miteinander
reagieren und anschließend aus dem Reaktorbereich entfernt
30 werden

und wobei R, R^x, R¹, R², e, s, t, r, k, m, p und q die
Bedeutungen aus Anspruch 1 aufweisen.